

**Hydrolysate und/oder Kondensate von Epoxid- und Silangruppen
enthaltenden Oligomeren und Polymeren, Verfahren zu ihrer
Herstellung und ihre Verwendung**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Hydrolysate und/oder Kondensate
von Epoxid- und Silangruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren.
Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur
Herstellung von Hydrolysaten und/oder Kondensaten von Epoxid- und
Silangruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren. Des Weiteren
10 betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Hydrolysate
und/oder Kondensate von Epoxid- und Silangruppen enthaltenden
Oligomeren und Polymeren sowie der nach dem neuen Verfahren
hergestellten Hydrolysate und/oder Kondensate von Epoxid- und
Silangruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren als neue härtbare
15 Massen oder zur Herstellung neuer härtbarer Massen. Nicht zuletzt betrifft
die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen härtbaren Massen
für die Herstellung neuer gehärteter Massen, insbesondere von
Beschichtungen und Lackierungen sowie von Formteilen, insbesondere
von optischen Formteilen, und von freitragenden Folien.

20

Härtbare Massen auf der Basis von Hydrolysaten und/oder Kondensaten
epoxyfunktioneller Silane sind z. B. aus den Patentanmeldungen EP 1 179
575 A 2, WO 00/35599 A, WO 99/52964 A, WO 99/54412 A, DE 197 26
829 A 1 oder DE 195 40 623 A 1 bekannt. Sie dienen insbesondere der
25 Herstellung von hochkratzfesten Beschichtungen.

Härtbare Massen auf der Basis von Silanen, die mindestens eine
olefinisch ungesättigte Gruppe, insbesondere eine Vinylgruppe oder eine
Methacrylat- oder Acrylatgruppe enthalten, wie z. B. Vinyltrimethoxysilan
30 oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS), sind aus den

Patentanmeldungen WO 00/22052 A, WO 99/54412 A, DE 199 10 876 A 1 oder DE 197 19 948 A 1 bekannt.

Nach der internationalen Patentanmeldung WO 99/54412 A wird
5 beispielsweise MPTS in der Gegenwart von gamma-AlO(OH)-
Nanopartikeln hydrolysiert und/oder kondensiert. Das resultierende Gel
wird eingedampft und als Pulverklarlack verwendet. Die Härtung des
applizierten Pulverklarlacks erfolgt thermisch.

10 Nach den Patentanmeldungen WO 00/22052 A, DE 199 10 876 A 1 oder
DE 197 19 948 A 1 werden z. B. SiO₂-Nanopartikel mit MPTS silanisiert
und mit mehrfachfunktionellen Acrylaten, wie z. B.
Trimethylolpropantriacylat, vermischt. Die resultierenden Suspensionen
können mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung polymerisiert werden.

15

Thermisch härtbare Massen auf der Basis von Copolymerisaten, die
Epoxidgruppen und hydrolysierbar Silangruppen enthalten sind aus dem
amerikanischen Patent US 4,772,672 A bekannt. Die härtbaren Massen
müssen mit Hilfe von Aluminium- oder Zirkonium-Chelatkomplexen
20 gehärtet werden. Den härtbaren Massen kann, bezogen auf ihre jeweilige
Gesamtmenge, 0,1 bis 1 Gew.-% Wasser zugesetzt werden, um die
Härtung zu beschleunigen.

Ein wesentliches Ziel dieser Entwicklungen ist die Bereitstellung härtbarer
25 Massen für die Herstellung gehärteter Massen, insbesondere von
Beschichtungen und Lackierungen, sowie von Formteilen, insbesondere
von optischen Formteilen, und von freitragenden Folien.

Die härtbaren Massen sollen einfach und sehr gut reproduzierbar
30 herstellbar sein und bei der Verwendung in flüssigem Zustand einen

Festkörpergehalt > 30 Gew.-% haben, ohne dass dadurch ihre Transportfähigkeit, Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit, insbesondere ihre Applizierbarkeit, in Mitleidenschaft gezogen werden.

- 5 Die härtbaren Massen sollen gehärtete Massen, insbesondere Beschichtungen und Lackierungen, speziell Klarlackierungen, Formteile, speziell optische Formteile, und frei tragende Folien liefern, die hoch kratzfest und chemikalienstabil sind. Insbesondere sollen sich die Beschichtungen und Lackierungen, speziell die Klarlackierungen, auch in
- 10 Schichtdicken > 40 µm herstellen lassen, ohne dass Spannungsrisse auftreten. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendung der Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere der Klarlackierungen, in dem technologisch und ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM). Dabei
- 15 müssen sie vor allem eine besonders hohe Waschstraßenbeständigkeit aufweisen, die sich in dem für die Praxis relevanten AMTEC-Waschstraßentest durch einen Restglanz (20 °) nach DIN 67530 > 70% des Ausgangsglanzes bemerkbar macht.
- 20 Die bisher bekannten härtbaren und gehärteten Massen können aber dieses Anforderungsprofil nicht in vollem Umfang erfüllen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Epoxid- und Silangruppen enthaltende Stoffe bereitzustellen, die die Herstellung neuer
- 25 härterer und gehärteter Massen gestatten, die das vorstehend geschilderte Anforderungsprofil in vollem Umfang erfüllen. Darüber hinaus sollen die neuen Epoxid- und Silangruppen enthaltenden Stoffe einfach und sehr gut reproduzierbar herstellbar sein, keine ökologischen Probleme bereiten und daher auch keiner chemikalienrechtlichen Zulassung
- 30 bedürfen.

Demgemäß wurden die neuen Hydrolysate und/oder Kondensate von Epoxid- und Silangruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren gefunden, die herstellbar sind, indem man mindestens ein mindestens
5 eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltendes Oligomer und/oder Polymer (A) hydrolysiert und/oder kondensiert.

Im Folgenden werden die neuen Hydrolysate und/oder Kondensate von
10 Epoxid- und Silangruppen (a1) und (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) als »erfindungsgemäße Hydrolysate und/oder Kondensate« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung der
15 erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate gefunden, bei dem man die Oligomeren und/oder Polymeren (A) bei einem pH-Wert < 7 hydrolysiert und/oder kondensiert und das im Folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet wird.

20 Nicht zuletzt wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate und der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hydrolysate und/oder Kondensate als härtbare Massen oder zu deren Herstellung gefunden, was im folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

25

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden
30 Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Hydrolysate

und/oder Kondensate, des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Verwendung gelöst werden konnte.

5 Vor allem war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate - insbesondere mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens - besonders einfach und sehr gut reproduzierbar herstellbar waren, wobei handelsübliche Ausgangsprodukte eingesetzt werden konnten, keine ökologischen Probleme bereiteten und daher auch keiner chemikalienrechtlichen Zulassung bedurften.

10

Außerdem war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate hervorragend als neue härtbare Massen oder als Ausgangsprodukte für die Herstellung neuer härtbarer Massen geeignet waren.

15

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen waren einfach und sehr gut reproduzierbar herstellbar und konnten bei der Verwendung in flüssigem Zustand auf Festkörpergehalte > 30 Gew.-% eingestellt werden, ohne dass dadurch ihre sehr gute Transportfähigkeit, Lagerstabilität und
20 Verarbeitbarkeit, insbesondere ihre Applizierbarkeit, in Mitleidenschaft gezogen wurden. Überraschenderweise konnten sie auch ohne Aluminium- oder Zirkonium-Chelatkomplexe rasch vollständig gehärtet werden.

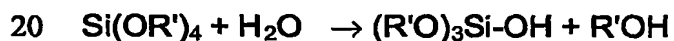
25 Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen lieferten neue gehärtete Massen, insbesondere Beschichtungen und Lackierungen, speziell Klarlackierungen, Formteile, speziell optische Formteile, und frei tragende Folien, die hoch kratzfest und chemikalienstabil waren. Insbesondere ließen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen,
30 speziell die Klarlackierungen, auch in Schichtdicken > 40 µm herstellen,

ohne dass Spannungsrisse auftraten. Deswegen konnten die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere die Klarlackierungen, in dem technologisch und ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM) eingesetzt werden. Dabei zeichneten sie sich vor allem durch eine besonders hohe Waschstraßenbeständigkeit und Kratzfestigkeit aus, was anhand des für die Praxis relevanten AMTEC-Waschstraßentests durch einen Restglanz (20 °) nach DIN 67530 > 70% des Ausgangsglanzes untermauert werden konnte.

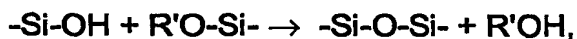
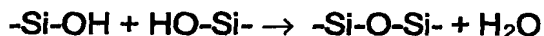
10

Die erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate sind herstellbar, indem man Epoxidgruppen und hydrolysierbare Silangruppen enthaltende Oligomere und/oder Polymere (A) vorzugsweise im Rahmen des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens hydrolysiert und/oder kondensiert. Dessen Basisreaktionen lassen sich anhand der Tetraorthosilikate erläutern. Diese werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Co-Lösemittels hydrolysiert und hydrolysiert und/oder kondensiert:

Hydrolyse



Hydrolyse und/oder Kondensation



25

wobei R' eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl, sein kann. Zur Katalyse der Reaktionen werden Säuren, Basen oder Fluoridionen eingesetzt.

Die Oligomeren (A) enthalten im statistischen Mittel mehr als 2 und nicht mehr als 15 eingebaute Monomereinheiten. Im Allgemeinen enthalten die

30

Polymeren (A) mehr als 10, vorzugsweise mehr 15, eingebaute Monomereinheiten.

Die erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate sind jeweils
5 aus mindestens einem, insbesondere einem, Oligomer (A) oder Polymer (A) herstellbar. Für besondere Anwendungszwecke können aber auch Gemische aus mindestens zwei unterschiedlichen Oligomeren (A), Polymeren (A) oder Oligomeren und Polymeren (A) eingesetzt werden.

10 Die Oligomeren und Polymeren (A) enthalten jeweils mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine im o. g. Sinne hydrolysierbare Silangruppe (a2). Vorzugsweise enthalten sie im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, Epoxidgruppen (a1) und
15 mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, hydrolysierbare Silangruppen (a2). Dabei kann es sich um terminale und/oder laterale Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) handeln.

Die Oligomeren und Polymeren (A) können einen linearen, sternförmig oder dendrimer verzweigten oder kammförmigen Aufbau haben. Innerhalb
20 eines Oligomeren oder Polymeren (A) können diese Strukturen miteinander kombiniert vorliegen. Dabei können die Monomereinheiten statistisch, alternierend oder blockartig verteilt vorliegen, wobei innerhalb eines Oligomeren oder Polymeren (A) diese Verteilungen miteinander kombiniert vorliegen können.

25

Die zahlenmittleren und massenmittleren Molekulargewichte und die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts der Oligomeren und Polymeren (A) können breit variieren und richten sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht bei
30 800 bis 3.000, bevorzugt 1.000 bis 2.500 und insbesondere 1.000 bis

2.000 Dalton. Vorzugsweise liegt das massenmittlere Molekulargewicht bei 1.000 bis 8.000, bevorzugt 1.500 bis 6.500 und insbesondere 1.500 bis 6.000 Dalton. Vorzugsweise ist Uneinheitlichkeit < 10 , bevorzugt < 8 und insbesondere < 5 .

5

Die Oligomeren und Polymeren (A) können all den Polymerklassen entstammen, bei deren Herstellung und danach die Epoxidgruppen (a1) und die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) nicht umgesetzt werden. Der Fachmann kann daher die geeigneten Polymerklassen aufgrund seines
10 allgemeinen Fachwissens leicht auswählen. Vorzugsweise sind die Oligomeren und Polymeren (A) Additionspolymere, insbesondere Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere.

Die Epoxidgruppen (a1) sind mit der Hauptkette oder den Hauptketten der
15 Oligomeren und Polymeren (A) über verknüpfende, organische Gruppen (G1) kovalent verbunden. Dabei kann eine Epoxidgruppe (a1) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) oder es können mindestens zwei Epoxidgruppen (a1) über eine mindestens dreibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft sein.
20 Bevorzugt ist eine Epoxidgruppe (a1) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft.

Vorzugsweise enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) mindestens eine, insbesondere eine, mindestens
25 zweibindige, insbesondere zweibindige, Gruppe (G11), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, verzweigten und unverzweigten, vorzugsweise unverzweigten, cyclischen und nicht cyclischen, vorzugsweise nicht cyclischen, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen,

insbesondere Alkylgruppen, sowie substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, Arylgruppen, oder sie bestehen hieraus.

Insbesondere ist die zweibindige Gruppe (G11) eine unverzweigte, nicht
5 cyclische, unsubstituierte, zweibindige Alkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie eine Methylen-, Ethylen-, Trimethylen- oder Tetramethylengruppe.

Bevorzugt enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen
10 Gruppen (G1) darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere eine, mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, verknüpfende, funktionelle Gruppe (G12), vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-,
15 Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-,
20 Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere Carbonsäureestergruppen.

Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Fluoratome und Chloratome, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Alkoxygruppen. Vorzugsweise sind die vorstehend beschriebenen
25 Gruppen (G1) und (G11) unsubstituiert.

Bevorzugt sind die Epoxidgruppen (a1) über eine Gruppe (G11) und diese wiederum über eine Gruppe (G12), besonders bevorzugt gemäß der allgemeinen Formel I:

-(-G12-)-(G11-)-Epoxid (I),

mit der Hauptkette verbunden. Insbesondere wird als Gruppe der allgemeinen Formel I

5

-C(O)-O-CH₂-Epoxid (I1)

verwendet.

- 10 Die hydrolysierbaren Silangruppen (a1) können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Vorzugsweise werden sie aus der Gruppe, bestehend aus hydrolysierbaren Silangruppen (a2) der allgemeinen Formel II:

15

-SiR_mR¹_n (II),

ausgewählt.

- In der allgemeinen Formel II haben die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 20 **R** einbindiges, hydrolysierbares Atom oder einbindige, hydrolysierbare Gruppe;
- R¹** einbindiger, nicht hydrolysierbarer Rest;
- m** ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 3, und
- n** 0 oder 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1,

30

mit der Maßgabe, dass $m + n = 3$.

Beispiele geeigneter, einbindiger, hydrolysierbarer Atome R sind Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom und Iod.

5

Beispiele geeigneter, einbindiger, hydrolysierbarer Reste R sind Hydroxylgruppen, Aminogruppen $-NH_2$ und Gruppen der allgemeinen Formel III:

10



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

X Sauerstoffatom, Schwefelatom, Carbonylgruppe,
15 Thiocarbonylgruppe, Carboxylgruppe, Thiocarbonsäure-S-
 estergruppe, Thiocarbonsäure-O-estergruppe oder Aminogruppe -
 NH- oder $-NR^1$ -, vorzugsweise Sauerstoffatom; und

R¹ einbindiger, organischer Rest.

20

Der einbindige, organische Rest R¹ enthält mindestens eine Gruppe (G2),
ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten und
unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, verzweigten und
unverzweigten, vorzugsweise unverzweigten, cyclischen und nicht
25 cyclischen, vorzugsweise nicht cyclischen, Alkyl-, Alkenyl- und
Alkynylgruppen, vorzugsweise Alkylgruppen, sowie substituierten und
unsubstituierten Arylgruppen; insbesondere unsubstituierten,
unverzweigten, nicht cyclischen Alkylgruppen; oder er besteht hieraus.

30 Beispiele geeigneter Substituenten sind die vorstehend genannten.

Besteht der Rest R^1 aus einer Gruppe (G2), ist diese einbindig.

Enthält der Rest R^1 eine Gruppe (G2), ist diese mindestens zweibindig,
5 insbesondere zweibindig, und direkt mit -X- verknüpft. Darüber hinaus
kann der Rest R^1 noch mindestens eine, insbesondere eine, der
vorstehend beschriebenen Gruppen (G12) enthalten.

Enthält der Rest R^1 mindestens zwei Gruppen (G2), ist mindestens eine
10 von ihnen mindestens zweibindig, insbesondere zweibindig, und direkt mit
-X- verknüpft. Diese direkt mit -X- verknüpfte Gruppe (G2) ist mit
mindestens einer weiteren Gruppe (G2) verknüpft. Vorzugsweise ist diese
direkt mit -X- verknüpfte Gruppe (G2) mit der weiteren Gruppe (G2) über
eine Gruppe (G12) oder den weiteren Gruppen (G2) über mindestens zwei
15 Gruppen (G12) verknüpft.

Bevorzugt besteht der Rest R^1 aus einer Gruppe (G2). Insbesondere wird
der Rest R^1 aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl und
Butyl ausgewählt.

20

Insbesondere werden die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) aus der
Gruppe, bestehend aus Methyldiethoxysilyl, Trimethoxysilyl, Triethoxysilyl,
Tripropoxysilyl und Tributoxysilyl, insbesondere Trimethoxysilyl und
Triethoxysilyl, ausgewählt.

25

Die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) sind mit der Hauptkette oder den
Hauptketten der Oligomeren und Polymeren (A) vorzugsweise über die
vorstehend beschriebenen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1)
kovalent verbunden. Dabei kann eine hydrolysierbare Silangruppe (a2)
30 über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) oder es

können mindestens zwei hydrolysierbare Silangruppen (a2) über eine mindestens dreibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft sein. Bevorzugt ist eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft.

Vorzugsweise enthalten auch hier die einbindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mindestens zweibindigen, insbesondere zweibindigen, Gruppen (G11) oder sie bestehen hieraus. Bevorzugt enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mindestens zweibindigen, insbesondere zweibindigen, verknüpfenden, funktionellen Gruppe (G12).

Bevorzugt sind die Silangruppen (a2) über eine zweibindige, verknüpfende Gruppe (G11) und diese wiederum über eine zweibindige, verknüpfende, funktionelle Gruppe (G12) gemäß der allgemeinen Formel (IV):

$$-(G12)-(G11)-SiR_mR^n_1 \quad (IV),$$

worin die Indizes und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit der Hauptkette der Oligomeren und Polymeren (A) verknüpft. Ganz besonders bevorzugt werden die folgenden Gruppen der allgemeinen Formel IV verwendet:





und



10

insbesondere (IV4).

Das Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in den Oligomeren und Polymeren (A) kann breit
15 variieren. Vorzugsweise liegt es bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1.

Ganz besonders vorteilhaft sind die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A), die laterale und/oder terminale Epoxidgruppen (a1) und laterale und/oder
20 terminale, hydrolysierbare Silangruppen (a2) der allgemeinen Formel II:



worin die Indices und die Variablen die vorstehend angegebene
25 Bedeutung haben, im Molverhältnis von (a1) : (a2) = 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1, enthalten. Diese erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) liefern ganz besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Hydrolysate und/oder Kondensate.

30

Neben den vorstehend beschriebenen Epoxidgruppen (a1) und Silangruppen (a2) können die Oligomeren und Polymeren (A) noch weitere laterale und/oder terminale Gruppen (a3) enthalten. Wesentlich ist, dass die Gruppen (a3) weder mit den Epoxidgruppen (a1) und Silangruppen (a2) reagieren, noch den Ablauf der Hydrolyse und/oder Kondensation stören. Beispiele geeigneter Gruppen (a3) sind Fluoratome, Chloratome, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen oder die vorstehend beschriebenen, einbindigen, organischen Reste R^1 , insbesondere Arylgruppen, Alkylgruppen und Cycloalkylgruppen. Mit Hilfe dieser Gruppe (a3) kann das Eigenschaftsprofil der Oligomeren und Polymeren (A) und damit der erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate in vorteilhafter Weise breit variiert werden.

Die Oligomeren und Polymeren (A) sind durch Copolymerisation mindestens eines, insbesondere eines, mindestens eine, insbesondere eine, Epoxidgruppe (a1) enthaltenden Monomeren (a1) mit mindestens einem, insbesondere einem, mindestens eine, insbesondere eine, Silangruppe (a2) enthaltenden Monomeren (a2) herstellbar. Dabei können die Monomeren (a2) und (a3) noch mit mindestens einem Monomeren (a3), das mindestens eine Gruppe (a3) enthält, copolymerisiert werden.

Besondere Vorteile resultieren, wenn die Monomeren (a1) und (a2) in einem Molverhältnis von (a1) : (a2) = 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 miteinander copolymerisiert werden. Ganz besondere Vorteile werden erhalten, wenn hierbei das vorstehend beschriebene Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in den Oligomeren und Polymeren (A) resultiert.

Vorzugsweise enthalten die Monomeren (a1), (a2) und (a3) mindestens eine, insbesondere eine, olefinisch ungesättigte Gruppe.

Beispiele geeigneter, olefinisch ungesättigter Gruppen sind (Meth)Acrylat-,
5 Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-,
Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder
Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-,
Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-,
Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen,
10 bevorzugt Methacrylatgruppen und Acrylatgruppen, insbesondere
Methacrylatgruppen.

Beispiele geeigneter Monomere (a1) sind aus dem amerikanischen Patent
US 4,772,672 A, Spalte 5, Zeile 7, bis Spalte 6, Zeile 66, bekannt. Ein
15 Beispiel für ein besonders gut geeignetes Monomer (a1) ist
Glycidylmethacrylat.

Beispiele geeigneter Monomere (a2) sind aus dem amerikanischen Patent
US 4,772,672 A, Spalte 2, Zeile 52, bis Spalte 5, Zeile 5 bekannt. Ein
20 Beispiel für ein besonders gut geeignetes Monomer (a2) ist
Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS), das unter der Marke
Dynasilan ® MEMO von der Firma Degussa vertrieben wird, oder
Methacryloxymethyltriethoxysilan oder Methacryloxymethyl-
methyldiethoxysilan, die unter den Marken Geniosil ® XL 34 und Geniosil
25 ® XL 36 von der Firma Wacker vertrieben werden.

Beispiele geeigneter Monomere (a3) werden in der internationalen
Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 24, Zeilen 9, bis Seite 28, Zeile 8,
beschrieben.

Vorzugsweise sind die Oligomeren und Polymeren (A) in an sich bekannter Weise durch radikalische Copolymerisation der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3), bevorzugt in Masse oder in Lösung, insbesondere in Lösung, herstellbar.

5

Die erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate werden vorzugsweise mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

Dazu werden die vorstehend beschriebenen Oligomeren und/oder Polymeren (A) vorzugsweise bei einem pH-Wert < 7 hydrolysiert und/oder kondensiert. Die Hydrolyse und/oder Kondensation erfolgt in einem Sol-Gel-Verfahren durch die Umsetzung mit Wasser in der Gegenwart einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise einer organischen Säure, insbesondere Essigsäure. Vorzugsweise wird die Hydrolyse und/oder Kondensation bei -10 bis $+ 50$, bevorzugt 0 bis $+ 40$ und insbesondere $+ 10$ bis $+ 30$ °C durchgeführt.

Die Hydrolyse und/oder Kondensation kann in der Gegenwart von üblichen und bekannten, hydrolysierbaren, niedermolekularen Silanen und/oder hydrolysierbaren Metallalkoxiden, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 40 857 A 1 beschrieben werden, und/oder Nanopartikeln, insbesondere Nanopartikeln, durchgeführt werden.

Vorzugsweise werden die Nanopartikel aus der Gruppe, bestehend aus Metallen, Verbindungen von Metallen und organischen Verbindungen, vorzugsweise Verbindungen von Metallen, ausgewählt.

Vorzugsweise werden die Metalle aus der dritten bis fünften Hauptgruppe, der dritten bis sechsten sowie der ersten und zweiten Nebengruppe des

Periodensystems der Elemente sowie den Lanthaniden, und bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Bor, Aluminium, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Silber, Zink, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Cer, ausgewählt.

5 Insbesondere werden Aluminium und Silizium verwendet.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen der Metalle um Oxide, Oxidhydrate, Sulfate, Hydroxide oder Phosphate, insbesondere Oxide, Oxidhydrate und Hydroxide.

10

Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind Lignine und Stärken.

Vorzugsweise weisen die Nanopartikel eine Primärpartikelgröße <50 , bevorzugt 5 bis 50, insbesondere 5 bis 30 nm auf.

15

Die erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate, insbesondere die in der Gegenwart von Nanopartikeln hergestellten erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate, können als solche als härtbare Massen verwendet werden.

20

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate, insbesondere die in der Gegenwart von Nanopartikeln hergestellten erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate, zur Herstellung härtbarer Massen verwendet werden.

25

Überraschenderweise können die vorstehend beschriebenen Nanopartikel, insbesondere, wenn sie kationisch stabilisiert sind, als Katalysatoren für die Vernetzung der erfindungsgemäßen Hydrolysate und/oder Kondensate bzw. der erfindungsgemäßen härtbaren Massen dienen, auch wenn sie diesen erst nachträglich zugesetzt werden.

30

Als Katalysatoren können den erfindungsgemäßen Hydrolysaten und/oder Kondensaten bzw. den erfindungsgemäßen härtbaren Massen auch noch Verbindungen von Metallen mit mindestens einer organischen, vorzugsweise nichtaromatischen Verbindung, die Chelatliganden zu bilden vermag, als Katalysatoren zugesetzt werden. Bei den Chelatliganden bildenden Verbindungen handelt es sich um organische Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, die an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen an Metallatome oder -ionen als Elektronenakzeptoren abgeben. Es sind grundsätzlich alle organischen Verbindungen der genannten Art geeignet, solange sie nicht die Vernetzung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen zu gehärteten erfindungsgemäßen Massen nachteilig beeinflussen oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind Dimethylglyoxim oder Verbindungen, die Carbonylgruppen in 1,3-Stellung enthalten, wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester. Ergänzend wird auf Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, Band 1, Seite 634, verwiesen. Es können auch die Aluminium- und Zirkonium-Chelatkomplexe, wie sie beispielsweise in dem amerikanischen Patent US 4,772,672 A, Spalte 8, Zeile 1, bis Spalte 9, Zeile 49, beschrieben werden, als Katalysatoren verwendet werden. Es ist aber ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen härtbaren Massen, dass sie auch ohne die Verwendung von Chelatkomplexen rasch und vollständig ausgehärtet werden können.

Des Weiteren können den erfindungsgemäßen Hydrolysaten und/oder Kondensaten bzw. den erfindungsgemäßen härtbaren Massen übliche und bekannte Katalysatoren für die Vernetzung der Epoxidgruppen, wie

Lewissäuren, Aluminium- oder Zinnverbindungen von Aminen oder Heterocyclen, zugesetzt werden, wie sie beispielsweise in dem Buch von Bryan Ellis, »Chemistry and Technology of Epoxy Resins«, University of Sheffield, Blackie Academic & Professional, beschrieben werden.

5

Außerdem können ihnen übliche und bekannte, lacktypische Bestandteile zugesetzt werden. Beispiele geeigneter Bestandteile werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 14, Zeile 9, bis Seite 35, Zeile 31, beschrieben.

10

Die Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann mit Hilfe der in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 36, Zeilen 13 bis 20, beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen durchgeführt werden.

15

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen enthalten übliche und bekannte organische Lösemittel (vgl. die internationale Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 35, Zeilen 12 bis 14) sowie vorzugsweise Wasser. Dies ist ein besonderer Vorteil der flüssigen erfindungsgemäßen härtbaren Massen, dass sie einen Festkörpergehalt > 30 Gew.-%, aufweisen können, ohne dass dadurch ihre sehr gute Transportfähigkeit, Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit, insbesondere ihre Applizierbarkeit, in Mitleidenschaft gezogen werden.

20

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen dienen der Herstellung der erfindungsgemäßen gehärteten Massen. Vorzugsweise werden sie dabei als pigmentierte und nicht pigmentierte Beschichtungsstoffe, insbesondere Klarlacke, sowie als Ausgangsprodukte für Formteile, insbesondere optische Formteile, und freitragenden Folie eingesetzt.

30

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen gehärteten Massen pigmentierte und nicht pigmentierte Beschichtungen und Lackierungen, bevorzugt transparente, insbesondere klare, Klarlackierungen, Formteile, insbesondere optische Formteile, und freitragende Folien. Ganz
5 besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen gehärteten Massen Klarlackierungen sowie Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf üblichen und bekannten Substraten (vgl. hierzu die internationale Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 41, Zeile 6, bis Seite 43, Zeile 6, i. V. m. Seite 44, Zeile
10 6, bis Seite 45, Zeile 6).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen gehärteten Massen aus den erfindungsgemäßen härtbaren Massen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern wird mit Hilfe üblicher und bekannter
15 Verfahren und Vorrichtungen, die für die jeweilige erfindungsgemäße gehärtete Masse typisch sind, durchgeführt.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen härtbaren Beschichtungsstoffe mit Hilfe der in der internationalen Patentanmeldung
20 WO 03/016411, Seite 37, Zeilen 4 bis 24, beschriebenen, üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen auf Substrate appliziert.

Die Härtung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen kann, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 38, Zeile 1, bis
25 Seite 41, Zeile 4, beschrieben, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen liefern neue gehärtete Massen, insbesondere Beschichtungen und Lackierungen, speziell Klarlackierungen, Formteile, speziell optische Formteile, und freitragende
30 Folien, die hoch kratzfest und chemikalienstabil sind. Insbesondere lassen

sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, speziell die Klarlackierungen, auch in Schichtdicken $> 40 \mu\text{m}$ herstellen, ohne dass Spannungsrisse auftreten.

- 5 Die erfindungsgemäßen gehärteten Massen eignen sich daher hervorragend als dekorative, schützende und/oder effektgebende, hoch kratzfeste Beschichtungen und Lackierungen von Karosserien von Fortbewegungsmitteln jeglicher Art (insbesondere mit Muskelkraft betriebene Fortbewegungsmittel, wie Fahrräder, Kutschen oder Draisinen,
- 10 Fluggeräte, wie Flugzeuge, Helikopter oder Zeppeline, Schwimmkörper, wie Schiffe oder Bojen, Schienenfahrzeuge und Kraftfahrzeuge, wie Motorräder, Busse, LKW oder PKW) oder von Teilen hiervon; von Bauwerken im Innen- und Außenbereich; von Möbeln, Fenstern und Türen; von Kunststoffformteilen vor allem aus Polycarbonat, insbesondere
- 15 CDs und Fenster; von industriellen Kleinteilen, von Coils, Containern und Verpackungen; von weißer Ware; von Folien; von optischen, elektrotechnischen und mechanische Bauteilen sowie von Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs.
- 20 Insbesondere können die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere die Klarlackierungen, in dem technologisch und ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM) eingesetzt werden. Dabei zeichnen sie sich vor allem durch eine besonders hohe Waschstraßenbeständigkeit
- 25 und Kratzfestigkeit aus, was anhand des für die Praxis relevanten AMTEC-Waschstraßentests durch einen Restglanz (20°) nach DIN 67530 $> 70\%$ des Ausgangsglanzes untermauert werden kann.

Beispiele

Beispiel 1

Die Herstellung eines Methacrylatcopolymerisats (A1)

- 5 In einem Dreihalskolben aus Glas, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler, Gaseinleitung und zwei Zulaufgefäßen, wurden 669,5 Gewichtsteile Ethoxypropanol vorgelegt. Die Vorlage wurde unter einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren auf 130 °C erhitzt. Anschließend wurden der erste Zulauf, bestehend aus 377 Gewichtsteilen
- 10 Glycidylmethacrylat, 658,5 Gewichtsteilen Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Dynasilan ® MEMO) und 48,25 Gewichtsteilen 1,1'-Diphenylethylen, und der zweite Zulauf, bestehend aus 11,75 Gewichtsteilen tert.-Butyperoxy-2-ethylhexanoat und 134
- 15 Gewichtsteilen Ethoxypropanol, gleichzeitig beginnend unter Rühren langsam zur Vorlage zudosiert. Während der erste Zulauf während zwei Stunden zudosiert wurde, wurde der zweite Zulauf während 2,5 Stunden zudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während fünf Stunden bei 130 °C unter Rühren nachpolymerisiert.
- 20 Das resultierende Methacrylatcopolymerisat (A2) wurde durch Gelpermeationschromatographie (Lösungsmittel: Tetrahydrofuran; interner Standard: Polystyrol) charakterisiert. Es wurden die folgenden Werte für Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit erhalten:
- 25 Massenmittleres Molekulargewicht: 3.967 Dalton
Zahlenmittleres Molekulargewicht: 1.721 Dalton
Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts: 2,3.

Beispiel 2

Die Herstellung des Methacrylatcopolymerisats (A2)

In einem Dreihalskolben aus Glas, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler, Gaseinleitung und zwei Zulaufgefäßen, wurden 150
5 Gewichtsteile Ethoxypropanol vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Stickstoff und unter Rühren auf 130 °C erhitzt. Anschließend wurden der erste Zulauf, bestehend aus 70,36 Gewichtsteilen Glycidylmethacrylat, 122,93
Gewichtsteilen Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 0,7
Gewichtsteilen 2,5-Dihydrofuran, 02 Gewichtsteilen 1,1'-Diphenylethylen,
10 und der zweite Zulauf, bestehend aus 21,02 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat gleichzeitig beginnend unter Rühren zur Vorlage langsam zudosiert. Dabei wurde der erste Zulauf während zwei Stunden und der zweite Zulauf während 2,5 Stunden zudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während fünf Stunden bei 130 °
15 C unter Rühren nachpolymerisiert.

Das resultierende Methacrylatcopolymerisat (A2) wurde mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (Lösungsmittel: Tetrahydrofuran; interner Standard: Polystyrol) charakterisiert. Es wurden die folgenden Werte für
20 Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit erhalten:

Massenmittleres Molekulargewicht: 3.960 Dalton

Zahlenmittleres Molekulargewicht: 1.701 Dalton

Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts: 2,3.

25

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung von kationisch stabilisierten Nanopartikeln

2,78 Gewichtsteile Böhmit-Nanopartikel (Disperal ® P 3 der Firma Sasol Germany) wurden unter Rühren zu einer Mischung aus 25 Gewichtsteilen 1N Essigsäure und 2,5 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser gegeben. Die resultierende Mischung wurde während drei Minuten im Ultraschallbad
5 behandelt, bis sich die Böhmit-Nanopartikel gelöst hatten.

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung von kationisch stabilisierten Nanopartikeln

10

Herstellbeispiel 1 wurde wiederholt, nur dass an Stelle der 1N Essigsäure 0,1N Essigsäure verwendet wurde.

Beispiel 3

15

Die Herstellung von Klarlacken 3.1 bis 3.5 und Klarlackierungen 3.1 bis 3.5

Allgemeine Herstellungsvorschrift:

20 In einem Rundkolben aus Glas, ausgestattet mit einem Magnetrührer, wurde die 10 Gew.-%-ige Lösung von Nanopartikeln gemäß Herstellbeispiel 1 oder die 10 Gew.-%-ige Lösung von Nanopartikeln gemäß Herstellbeispiel 2 vorgelegt. Zu dieser Vorlage wurden das Methacrylatcopolymerisat (A1) gemäß Beispiel 1 und deionisiertes Wasser
25 hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Isopropanol hinzugegeben, und die so erhaltene Reaktionsmischung wurde während vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei klarte die milchig trübe Reaktionsmischung auf und es bildete sich ein transluzenter Klarlack.

30

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die stoffliche Zusammensetzung der nach dieser allgemeinen Herstellungsvorschrift hergestellten Klarlacke 3.1 bis 3.5. Sie waren problemlos zu transportieren und lagerstabil.

5 Tabelle 1: Die stoffliche Zusammensetzung der Klarlacke 3.1 bis 3.5

	Bestandteil	Gewichtsteile im Klarlack:				
		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
10	<hr/>					
	Nanopartikel-Lösung gemäß					
	Herstellbeispiel 1	10,5	5,25	3,5	-	-
15	Nanopartikel-Lösung gemäß					
	Herstellbeispiel 2	-	-	-	6,13	7,0
	Lösung des Methacrylatco-					
	polymerisats (A1) gemäß					
20	Beispiel 1	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75
	Wasser	5,53	4,42	4,42	3,48	1,77
	Isopropanol	5,53	4,42	4,42	13,99	15,71
25	<hr/>					

Die Klarlacke 3.1 bis 3.5 wurden pneumatisch mit Fließbecherpistolen auf Stahlbleche appliziert, die - in der angegebenen Reihenfolge übereinander liegend - mit einer Elektrotauchlackierung, einer Füllerlackierung und

30 einem schwarzen Wasserbasislack vorlackiert waren. Die

Nassschichtdicke der applizierten Klarlackschichten 3.1 bis 3.5 wurde so gewählt, dass die gehärteten Klarlackierungen eine Trockenschichtdicke von 40 µm aufwiesen. Die applizierten Klarlackschichten 3.1 bis 3.5 wurden während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und während
5 22 Minuten bei 140 °C thermisch gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Heraeus verwendet.

Es wurden hochglänzende, klare Klarlackierungen 3.1 bis 3.5 erhalten, die einen sehr guten Verlauf aufwiesen und frei von Spannungsrissen und
10 Oberflächenstörungen wie Krater waren. Es wurden die Härte, die Flexibilität und die Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 3.1 bis 3.5 untersucht.

Zur Durchführung des Stahlwolle-Kratztests wurde ein Hammer nach DIN
15 1041 (Gewicht ohne Stiel: 800 g; Stiellänge: 35 cm) verwendet. Die Prüftafeln wurden vor dem Test während 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

Die flache Hammerseite wurde mit einer Lage Stahlwolle bespannt und
20 mit Tesakrepp an den hochgeschlagenen Seiten befestigt. Der Hammer wurde im rechten Winkel auf die Klarlackierungen aufgesetzt. Das Gewichtsstück des Hammers wurde ohne zu verkannten und ohne zusätzliche Körperkraft in einer Spur über die Oberfläche der Klarlackierung geführt.

25

Bei jeder Prüfung wurden 10 Doppelhübe per Hand ausgeführt. Nach jeder dieser Einzelprüfungen wurde die Stahlwolle ausgetauscht.

Nach der Belastung wurden die Prüfflächen mit einem weichen Tuch von den Stahlwolleresten gereinigt. Die Prüfflächen wurden visuell unter Kunstlicht ausgewertet und wie folgt benotet:

5 Note Schädigungsbild

- 1 nicht vorhanden
- 2 gering
- 3 mäßig
- 10 4 mäßig bis mittel
- 5 stark
- 6 sehr stark

Die Auswertung erfolgte unmittelbar nach dem Versuchsende.

15

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Ergebnisse. Sie untermauern, dass die Klarlackierungen 3.1 bis 3.5 hart, flexibel und hochkratzfest waren.

20 Tabelle 2: Die Härte, Flexibilität und Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 3.1 bis 3.5

Test	Klarlack:				
	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
<hr/>					
Universalhärte bei 25,6 mN [N/mm ²]	92	79,2	77,8	77,8	92

30 relative elastische

Tiefenrückfederung (%)	62,4	60,2	61,7	61,7	62,4
Stahlwolle-Kratztest (Note)	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2

5

Beispiel 4**Die Herstellung der Klarlacke 4.1 bis 4.5 und der Klarlackierungen 4.1 bis 4.5**

10

In einem Rundkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, wurden die 10 Gew.-%-ige Lösung von Nanopartikeln gemäß Herstellbeispiel 1 und Wasser vorgelegt. Zur Vorlage wurde unter Rühren das Methacrylatcopolymerisat (A2) gemäß Beispiel 2 hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Isopropanol dazugegeben, und die resultierende Reaktionsmischung wurde während vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei klarte die milchig trübe Reaktionsmischung auf und es bildete sich ein transluzenter Klarlack.

20

Die Tabelle 3 gibt einen Überblick über die stoffliche Zusammensetzung der nach dieser allgemeinen Herstellungsvorschrift hergestellten Klarlacke 4.1 bis 4.5. Sie waren problemlos zu transportieren und lagerstabil.

25

Tabelle 3: Die stoffliche Zusammensetzung der Klarlacke 4.1 bis 4.5

	Bestandteil	Gewichtsteile in Klarlack:				
		4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
5	<hr/>					
	Nanopartikel-Lösung gemäß					
	Herstellbeispiel 1	1	1	1	1	1
10	Lösung des Methacrylatco-					
	polymerisats (A2) gemäß					
	Beispiel 2	3	3,5	4	4,5	5
15	Wasser	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58
	Isopropanol	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58
	<hr/>					
20	Die Klarlacke 4.1 bis 4.5 wurden pneumatisch mit Fließbecherpistolen auf					
	Stahlbleche appliziert, die - in der angegebenen Reihenfolge übereinander					
	liegend - mit einer Elektrotauchlackierung, einer Füllerlackierung und					
	einem schwarzen Wasserbasislack vorlackiert waren. Die					
	Nassschichtdicke der applizierten Klarlacksschichten 4.1 bis 4.5 wurde so					
25	gewählt, dass die gehärteten Klarlackierungen 4.1 bis 4.5 eine					
	Trockenschichtdicke von 20 µm aufwiesen. Die applizierten					
	Klarlacksschichten 4.1 bis 4.5 wurden während 10 Minuten bei					
	Raumtemperatur abgelüftet und während 22 Minuten bei 140 °C thermisch					
	gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma					
30	Heraeus verwendet.					

Es wurden hochglänzende, klare Klarlackierungen 4.1 bis 4.5 erhalten, die einen sehr guten Verlauf aufwiesen und frei von Spannungsrissen und Oberflächenstörungen wie Krater waren. Es wurden die Kratzfestigkeit
5 nach dem Stahlwolle-Kratztest und die Chemikalienstabilität nach BART der Klarlackierungen 4.1 bis 4.5 untersucht.

Der BART (BASF ACID RESISTANCE TEST) diente der Ermittlung der Beständigkeit einer Klarlackierung gegen Säuren, Laugen und
10 Wassertropfen. Dabei wurde die Klarlackierung auf einem Gradientenofen nach der Einbrennung während 30 min bei 40°C einer Temperaturbelastung ausgesetzt. Zuvor wurden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 10%-ig, 36%-ig; schweflige Säure 6%-ig, Salzsäure 10%-ig, Natronlauge 5%-ig, VE (= voll entsalztes bzw. deionisiertes) Wasser-
15 1,2,3 bzw. 4 Tropfen) definiert mit einer Dosierpipette aufgebracht. Im Anschluss an die Einwirkung der Substanzen wurden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

Benotung	Aussehen
20	0 kein Defekt
	1 leichte Markierung
	2 Markierung / Vermattung / keine Erweichung
	3 Markierung / Vermattung / Farbtonveränderung / 25 Erweichung
	4 Risse / beginnende Durchätzung
	5 Klarlack entfernt

Es wurde jede einzelne Markierung (Spot) ausgewertet und das Ergebnis
30 in Form einer Note für jede Testsubstanz festgehalten.

Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Ergebnisse. Sie untermauern, dass die Klarlackierungen 4.1 bis 4.5 gegenüber Chemikalien stabil und hoch kratzfest waren.

5

Tabelle 4: Die Chemikalienstabilität und Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 4.1 bis 4.5

Test	Klarlack:				
	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
<hr/>					
Stahlwolle-Kratztest (Note)	1-2	1-2	1-2	1-2	2
15 BART					
Schwefelsäure 10%ig	0	0	0	0	0
Schwefelsäure 36%ig	0	0	0	0	0
Salzsäure 10%ig	1	1	1	1	1
Schweflige Säure 6%ig	0	0	0	0	0
20 Natronlauge 5 %ig	0	0	0	0	0
VE-Wasser	0	0	0	0	0
<hr/>					

Beispiel 5

25

Die Herstellung eines Kondensats des Methacrylatcopolymerisats (A1)

In einem Rundkolben aus Glas, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Außenheizung, wurden 1.502,7 Gewichtsteile des

30

Methacrylatcopolymerisats (A1) des Beispiels 1, 2.693,7 Gewichtsteile Isopropanol und 365,4 Gewichtsteile 0,1N Essigsäure vorgelegt und während drei Stunden unter Rühren auf 70 ° C erhitzt. Anschließend wurden 1.394,4 Gewichtsteile Solventnaphtha ® hinzugegeben, wonach
5 die resultierende Reaktionsmischung noch weitere fünf Minuten bei 70 ° C gerührt wurde. Danach wurden die niedrigsiedenden Bestandteile, insbesondere das Wasser, bei 70 ° C im Vakuum abdestilliert (3.737,9 Gewichtsteile), und es wurden 2.218,3 Gewichtsteile des Kondensats erhalten. Die Restgehalte an Wasser (0,2 Gew.-%) und Isopropanol (2,5
10 Gew.-%) wurden gaschromatographisch bestimmt. Das Kondensat war bei 40 ° C mehr als vier Wochen lagerstabil. Es war hervorragend für die Herstellung von Klarlackierungen geeignet.

Beispiel 6

15

Die Herstellung der Zweikomponentenklarlacke 6.1 und 6.2 und der Klarlackierungen 6.1 und 6.2

Zur Herstellung des Zweikomponentenklarlacks 6.1 wurden 100
20 Gewichtsteile des Kondensats des Beispiels 5, mit 20 Gewichtsteilen Decanol ® EX-252 (Handelsprodukt der Firma Nagase Chemtex Corporation, Osaka, Japan) und 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen Verlaufmittels (Byk ® 301 der Firma Byk Chemie) vermischt.

25 Zur Herstellung des Zweikomponentenklarlacks 6.2 wurden an Stelle von 20 Gewichtsteilen 30 Gewichtsteile Decanol ® EX-252 verwendet.

Den resultierenden Mischungen 6.1 und 6.2 wurden jeweils 9,7 Gewichtsteile des Katalysators des Herstellbeispiels 1 hinzugefügt. Die
30 resultierenden Zweikomponentenklarlacke 6.1 und 6.2 wurden

pneumatisch mit Fließbecherpistolen auf Stahlbleche appliziert, die - in der angegebenen Reihenfolge übereinander liegend - mit einer Elektrotauchlackierung, einer Füllerlackierung und einem schwarzen Wasserbasislack vorlackiert waren. Die Nassschichtdicke der applizierten Klarlacksschichten 6.1 und 6.2 wurde so gewählt, dass die gehärteten Klarlackierungen 6.1 und 6.2 eine Trockenschichtdicke von 40 µm aufwiesen. Die applizierten Klarlacksschichten 6.1 und 6.2 wurden während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet, während 5 Minuten bei 60 °C getrocknet und während 22 Minuten bei 140 °C thermisch gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Heraeus verwendet.

Die Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 6.1 und 6.2 wurde mit Hilfe des Waschstraßentests nach AMTEC ermittelt. Ihre Chemikalienstabilität wurde mit Hilfe des Gradientenofentests bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 5. Sie untermauern die hohe Kratzfestigkeit und Chemikalienstabilität der Klarlackierungen 6.1 und 6.2.

Tabelle 5: Die Kratzfestigkeit und Chemikalienstabilität der Klarlackierungen 6.1 und 6.2

20

Test	Klarlack:	
	6.1	6.2

25 Gradientenofentest:

Beginn der Schädigung nach 24 Stunden (° C)

Natronlauge	42	> 75
Schwefelsäure	46	47
destilliertes Wasser	> 75	> 75
30 Pankreatin	55	60

Baumharz	> 75	> 75
----------	------	------

AMTEC:

Glanz bei 20 ° nach DIN 67530 (Einheiten):

5	Anfangsglanz	83	84
	Glanz nach Schädigung:		
	ohne Reinigung	54	50
	mit Reinigung	64	76
	Restglanz (%)	77	80

10

Patentansprüche

1. Hydrolysate und/oder Kondensate von Epoxid- und Silangruppen
enthaltenden Oligomeren und Polymeren, herstellbar, indem man
5 mindestens ein mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und
mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltendes
Oligomer und/oder Polymer (A) hydrolysiert und/oder kondensiert.
2. Hydrolysate und/oder Kondensate nach Anspruch 1, dadurch
10 gekennzeichnet, dass das Oligomer und/oder Polymer (A) mit
Hilfe eines Sol-Gel-Verfahrens kondensierbar ist.
3. Hydrolysate und/oder Kondensate nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysate und/oder
15 Kondensate durch Hydrolyse und Hydrolyse und/oder
Kondensation des Oligomeren und/oder Polymeren (A) herstellbar
sind.
4. Hydrolysate und/oder Kondensate nach einem der Ansprüche 1 bis
20 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysate und/oder
Kondensate in der Gegenwart mindestens einer Art von
Nanopartikeln herstellbar sind.
5. Hydrolysate und/oder Kondensate nach einem der Ansprüche 1 bis
25 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer und das Polymer
(A) aus der Gruppe der Copolymerisate olefinisch ungesättigter
Monomere ausgewählt sind.

6. Hydrolysate und/oder Kondensate nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer und das Polymer (A) (Meth)Acrylatcopolymerisate sind.
- 5 7. Hydrolysate und/oder Kondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in einem Oligomer oder Polymer (A) bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 liegt.
- 10 8. Hydrolysate und/oder Kondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) die allgemeine Formel II haben:



15

worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R einbindiges, hydrolysierbares Atom oder einbindige, hydrolysierbare Gruppe;

20

R¹ einbindiger, nicht hydrolysierbarer Rest;

m ganze Zahl von 1 bis 3 und

25

n 0 oder 1 oder 2

mit der Maßgabe, dass $m + n = 3$.

9. Hydrolysate und/oder Kondensate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das einbindige, hydrolysierbare Atom R aus
- 30

der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom und Iod, und die einbindige, hydrolysierbare Gruppe R aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen, Aminogruppen $-NH_2$ und Gruppen der allgemeinen Formel III:

5



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 10 X Sauerstoffatom, Schwefelatom, Carbonylgruppe, Carboxylgruppe, Thiocarbonsäure-S-estergruppe, Thiocarbonsäure-O-estergruppe oder Aminogruppe $-NH-$ oder $-NR^1-$;
- 15 R¹ einbindiger, organischer Rest, enthaltend mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten und unsubstituierten, verzweigten und unverzweigten, cyclischen und nicht cyclischen Alkyl-, Alkenyl- und Alkynyl- sowie substituierten und
- 20 unsubstituierten Arylgruppen, oder hieraus bestehend;

ausgewählt sind.

10. Hydrolysate und/oder Kondensate nach einem der Ansprüche 1 bis
- 25 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer und das Polymer (A) durch Copolymerisation mindestens eines, mindestens eine Epoxidgruppe (a1) enthaltenden Monomeren (a1) mit mindestens einem, mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltenden Monomeren (a2) herstellbar sind.

30

11. Hydrolysate und/oder Kondensate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a1) und (a2) mit mindestens einem weiteren, von (a1) und (a2) verschiedenen Monomeren (a3) copolymerisierbar sind.
- 5
12. Hydrolysate und/oder Kondensate nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a1), (a2) und (a3) mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthalten.
- 10 13. Hydrolysate und/oder Kondensate nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Gruppen Methacrylat- und/oder Acrylatgruppen sind.
- 15 14. Hydrolysate und/oder Kondensate nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer und das Polymer (A) durch radikalische Copolymerisation der Monomeren (a1), (a2) und (a3) herstellbar sind.
- 20 15. Hydrolysate und/oder Kondensate nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Monomer (a1) zu Monomer (a2) bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 liegt.
- 25 16. Verfahren zur Herstellung der Hydrolysate und/oder Kondensate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oligomeren und/oder Polymeren (A) bei einem pH-Wert < 7 hydrolysiert und/oder kondensiert.
- 30 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse und/oder Kondensation in Gegenwart einer organischen Säure durchführt.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse und/oder Kondensation bei - 10 bis + 50 °C durchgeföhrt.

5

19. Verwendung der Hydrolysate und/oder Kondensate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 und der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18 hergestellten Hydrolysate und/oder Kondensate als härtbare Massen oder zu deren Herstellung.

10

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man kationisch stabilisierte Nanopartikel als Katalysatoren für die Härtung der härtbaren Massen verwendet.

- 15 21. (Meth)Acrylatcopolymerisate (A), enthaltend laterale und/oder terminale Epoxidgruppen (a1) und laterale und/oder terminale, hydrolysierbare Silangruppen (a2) der allgemeinen Formel II:



20

worin die Indices und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, im Molverhältnis von (a1) : (a2) = 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1,1 : 1.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L101/10 C09D183/04 C08K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 37 16 417 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD; KANSAI PAINT CO., LTD., AMAGASAKI, HYOGO, JP) 19 November 1987 (1987-11-19) page 10, column 38 - page 10, column 62; examples 1-17 & US 4 772 672 A (ISOZAKI ET AL) 20 September 1988 (1988-09-20)	1,3, 5-13,15, 18,19,21
X	US 6 008 285 A (KASEMANN ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) examples I.1-I.5, III.2, III.3	1-4, 7-17, 19-21
X	US 6 620 514 B1 (ARPAC ERTUGRUL ET AL) 16 September 2003 (2003-09-16) examples 1-6,8-20	1-4, 7-17, 19-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2005

Date of mailing of the international search report

31/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052920

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 3716417	A1	19-11-1987	GB	2191495 A ,B	16-12-1987
			JP	63108048 A	12-05-1988
			JP	5067647 B	27-09-1993
			US	4772672 A	20-09-1988
			JP	63108049 A	12-05-1988
			JP	5067648 B	27-09-1993
US 4772672	A	20-09-1988	DE	3716417 A1	19-11-1987
			GB	2191495 A ,B	16-12-1987
			JP	63108048 A	12-05-1988
			JP	5067647 B	27-09-1993
			JP	63108049 A	12-05-1988
			JP	5067648 B	27-09-1993
US 6008285	A	28-12-1999	DE	4338361 A1	11-05-1995
			AT	216420 T	15-05-2002
			CN	1138345 A ,C	18-12-1996
			DE	59410106 D1	23-05-2002
			WO	9513326 A1	18-05-1995
			EP	0728164 A1	28-08-1996
			ES	2173127 T3	16-10-2002
			JP	9505089 T	20-05-1997
			US	6228921 B1	08-05-2001
US 6620514	B1	16-09-2003	DE	19816136 A1	14-10-1999
			AT	282058 T	15-11-2004
			AU	3813899 A	01-11-1999
			BR	9909521 A	12-12-2000
			CA	2327312 A1	21-10-1999
			CN	1301277 A ,C	27-06-2001
			DE	59911048 D1	16-12-2004
			WO	9952964 A2	21-10-1999
			EP	1086162 A2	28-03-2001
			HU	0101496 A2	28-08-2001
			JP	2002511509 T	16-04-2002
			MX	PA00009735 A	24-04-2002
			NO	20004877 A	28-09-2000
			PL	343590 A1	27-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052920

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L101/10 C09D183/04 C08K3/34		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L C09D C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	DE 37 16 417 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD; KANSAI PAINT CO., LTD., AMAGASAKI, HYOGO, JP) 19. November 1987 (1987-11-19) Seite 10, Spalte 38 - Seite 10, Spalte 62; Beispiele 1-17 & US 4 772 672 A (ISOZAKI ET AL) 20. September 1988 (1988-09-20)	1,3, 5-13,15, 18,19,21
X	US 6 008 285 A (KASEMANN ET AL) 28. Dezember 1999 (1999-12-28) Beispiele I.1-I.5, III.2, III.3	1-4, 7-17, 19-21
X	US 6 620 514 B1 (ARPAC ERTUGRUL ET AL) 16. September 2003 (2003-09-16) Beispiele 1-6,8-20	1-4, 7-17, 19-21
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. März 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 31/03/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052920

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3716417	A1 19-11-1987	GB 2191495 A ,B JP 63108048 A JP 5067647 B US 4772672 A JP 63108049 A JP 5067648 B	16-12-1987 12-05-1988 27-09-1993 20-09-1988 12-05-1988 27-09-1993
US 4772672	A 20-09-1988	DE 3716417 A1 GB 2191495 A ,B JP 63108048 A JP 5067647 B JP 63108049 A JP 5067648 B	19-11-1987 16-12-1987 12-05-1988 27-09-1993 12-05-1988 27-09-1993
US 6008285	A 28-12-1999	DE 4338361 A1 AT 216420 T CN 1138345 A ,C DE 59410106 D1 WO 9513326 A1 EP 0728164 A1 ES 2173127 T3 JP 9505089 T US 6228921 B1	11-05-1995 15-05-2002 18-12-1996 23-05-2002 18-05-1995 28-08-1996 16-10-2002 20-05-1997 08-05-2001
US 6620514	B1 16-09-2003	DE 19816136 A1 AT 282058 T AU 3813899 A BR 9909521 A CA 2327312 A1 CN 1301277 A ,C DE 59911048 D1 WO 9952964 A2 EP 1086162 A2 HU 0101496 A2 JP 2002511509 T MX PA00009735 A NO 20004877 A PL 343590 A1	14-10-1999 15-11-2004 01-11-1999 12-12-2000 21-10-1999 27-06-2001 16-12-2004 21-10-1999 28-03-2001 28-08-2001 16-04-2002 24-04-2002 28-09-2000 27-08-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.